



TITLE:

BHCと金属粉との反応に就て (BHC無効成分の利用に関する研究 II)

AUTHOR(S):

中島, 稔; 稻垣, 弘三; 舘, 糾

CITATION:

中島, 稔 ...[et al]. BHCと金属粉との反応に就て(BHC無効成分の利用に関する研究II). 防虫科学 1951, 16(2): 107-111

ISSUE DATE:

1951-06-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/156667>

RIGHT:

Table 3. Table of the analysis of variance for testing linearity of relation between log time and volume of Iwanai Bentonite for the data in Table 2.

Variance due to	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	Variance ratio
Rectilinear relation between t and V , the linear term	1	0.12958	0.12958	392.66667
Single curvature from straight line, the quadratic term	1	0.00014	0.00014	0.42424
Error	$N'-3=3$	0.00100	0.00033	1.00000
Total	$N'-1=5$	0.13072	—	—

このまま流用することは適當でないが、すくなくとも家庭用としての屋内ハエ類の駆除粉剤、また畜舎におけるサシバエ、ノサシバエその他のハエ類の駆除の場合には、ただちに適用してまちがいないだろう。

VI 摘 要

Panther Creek Bentonite と Iwanai Bentonite とを種々の割合で混合し、これを担体とする DDT 粉剤のイエバエ成虫にたいする致落下仰転の効力を検討したが、両者担体の混用によつては、なんらの連合作用関係をも主剤の毒力に附与せしめるような傾向はみとめられなかつた。

VII 引用文献

- (1) Bliss, C. I. : Ann. App. Biol. **22**, 134. (1935)
- (2) Bliss, C. I. : Ann. App. Biol. **24**, 815. (1937)
- (3) Bliss, C. I. : Ann. Ent. Soc. Amer. **33**, 721. (1940)

Reaction of Benzene Hexachloride with Metal Powder. (The Utilization of the Inactive Isomers of Benzene Hexachloride II) Minoru NAKAZIMA, Kōzo INAGAKI and Tadasu TATU (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received May 29, 1951, *Botyu-Kagaku* **16**, 107, 1951 (with English résumé 110)

18 BHC と金属粉との反応に就て。(BHC 無効成分の利用に関する研究 II)* 中島稔 稲垣弘三 館科(京都大学農薬化学研究室) 26.5.29受附

DDT を 120° 附近で熱分解する際、鉄が存在するとその分解速度を非常に促進せしめるが同一条件では BHC は安定であり鉄が存在してもその分解は極く僅しか促進されない事が報告されて居る。^{(1), (2)} 然るに BHC 粉剤を小型鉄容器中に入れ密閉して約1年間室内に放置すると、鉄容器の内面は劇しく犯されて錆び、11つ粉剤中の γ -BHC の含量が低下し特に鉄容器の壁に近い部分の減量が甚しい事を発見した。之は γ -BHC が揮発し易くその蒸気が容器の鉄と徐々に反応して分解したと考えられるので先づ γ -BHC のデオキサン溶液に Fe, Zn, Sn, Cu 等の種々な金属粉を入れ 30° の恒温器中に密栓して放置し、一定時間毎に此の液の一

- (4) Horsfall, J. G. : Fungicides and Their Action. Waltham, Mass., U. S. A. : Chronica Botanica Co. (1945)
 - (5) 長沢純夫 : 昭和25年11月15日、京都大学化学研究所第46回業績発表講演会にて発表。
 - (6) 長沢純夫 : 昭和26年2月9日、関西病害虫研究会にて発表。
 - (7) 長沢純夫 : 京都大学化学研究所報告 **24**, 76. (1951)
 - (8) 長沢純夫 : 昭和26年4月7日、日本応用昆虫学会、応用動物学会合同大会にて発表。
 - (9) 長沢純夫・漆葉千鶴子 : 防虫科学 **14**, 31. (1949)
 - (10) 長沢純夫・高野武之助 : 防虫科学 **15**, 46. (1950)
- Résumé

The writer, using the common housefly (*Musca domestica* L.), tested the knock down effect of the DDT powders which were prepared with the Panther Creek Bentonite and Iwanai Bentonite mixed in various ratios. It seems that these carriers have neither synergistic nor antagonistic effect on the toxicity of DDT.

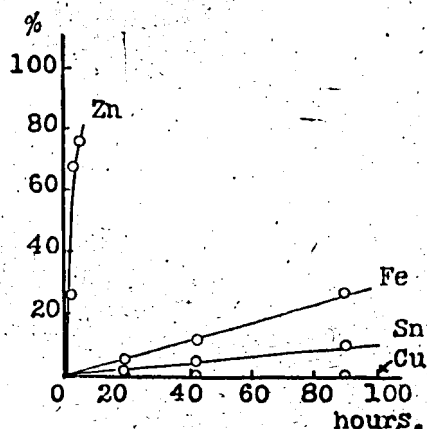


Fig. 1 Reaction velocity of γ -BHC with metal powder. (30°)

* 1951年5月4日農芸化学大会にて発表；第1報：防虫科学 **15**, 93, 1950

定量を取り出しポーログラフ法により γ -BHC を定量した所第1図の如き結果を得た。

γ -BHC は私達の予想通り金属粉と反応しその反応速度は $\text{Zn} \gg \text{Fe} > \text{Sn}$ の順であり、特に Zn は γ -BHC と劇しく反応し 30° の低温に於ても γ -BHC を極めて速かに分解するが Cu はこの条件の下では全然反応しなかつた。此の反応速度の順は金属のイオン化傾向の順と同一であり、 H よりイオン化傾向の小さい Cu が全然反応せぬ事又後述する如くこの反応には水の存在が絶対に必要である事(塩酸は必しも必要ではない)、金属粉の粒子の大きさがその反応速度に著しい影響を与える事等は γ -BHC と金属との反応機構の解明に1つの暗示を与えるものと思われる。

BHC の γ 体以外の α, β, δ 各異性体と金属粉特に Zn との反応は之等の異性体が水銀滴下電極で還元されないためポーログラフ法を利用する事が出来ず、従つて BHC と Zn との反応生成物である ZnCl_2 の Zn を定量する事によりその反応速度を求めた所第2図の如き結果を得た。猶 Zn の定量は M. Sahyun 氏等の定量法⁽⁹⁾を修正して使用した。

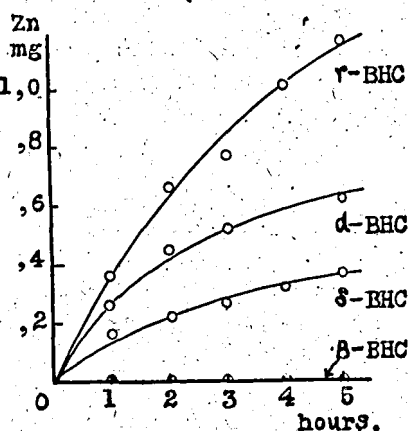


Fig. 2 Reaction velocity of BHC isomers with zinc powder. (30°)

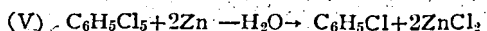
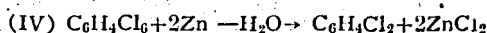
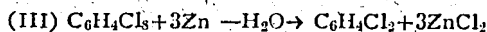
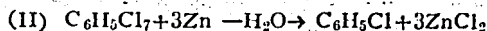
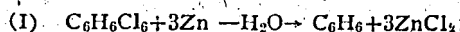
BHC 各異性体と Zn との反応速度は $\gamma > \alpha > \delta$ の順でありこの条件の下では β 体は全然反応しなかつた。この BHC 各異性体の Zn に対する反応速度の順は NaOH との反応速度の順^{(4), (5)} ($\delta > \alpha > \gamma$) とは全く異つて居る。此の事は BHC 各異性体と金属との反応がアルカリの場合の如き脱塩酸反応ではない事を示すものでありこの反応性は已に報告⁽⁶⁾した如く各異性体の立体構造と關聯して考察すると両者間に明瞭な規則性の存在する事が分る。

次に BHC と Zn との反応生成物を検索した。先づ BHC と亜鉛末とを乳鉢でよく混合した後冷却管を附した丸底瓶に入れ水を加えてよく攪拌し乍ら徐々に弱

く加温すると反応が始まりその後は加熱を中止しても自己の反応熱により劇しく反応が進む。反応終了後、水蒸気蒸溜を行うと溜出液から定量的に benzene が得られ、残留液からは ZnCl_2 と未反応の Zn とを回収した。猶この反応に於いて水が存在せぬと反応は起らず、之を強く加熱すると熱分解を起して HCl ガスと trichlorobenzene (主として 1,2,4 trichlorobenzene) を生ずる。又此の際使用した亜鉛末は市販のものをそのまま用いたがその粒度は大抵 $100 \sim 250 \mu$ ツジウ程度のものであり、粟状又は粒状亜鉛はこの条件では反応しなかつた。猶 BHC のアルコール溶液と Zn から benzene が生成する報告⁽⁷⁾があるが詳細は不明である。

以上の如く BHC が亜鉛末と極めて簡単に反応分解して出発物質である benzene が定量的に得られる事は無効成分の利用の見地から重要な反応である。現在迄の BHC 無効成分の利用法は殆んど全てが熱又はアルカリによる分解産物である 1,2,4 trichlorobenzene の利用法であつたが此処に初めて無効成分をその出発物質である benzene に戻し再び BHC を合成すると云う途が開けたものと云える。

次にこの反応を BHC の近縁化合物である hepta 及び octachlorocyclohexane (略して Hepta. 及び Octa.) に応用してその反応生成物をしらべると Hepta. からは monochlorobenzene (II)⁽⁸⁾, o-及び p-Octa. からは o-及び p-dichlorobenzene (III) が好収量で得られた。又 α -Hepta. 及び γ -BHC を夫々 1 分子脱塩酸して得た α -Hexa. 及び γ -Penta. を同様に Zn と反応さすと前者からは o-dichlorobenzene (IV) を、後者からは monochlorobenzene (V) と少量の dichlorophenol が得られた。 γ -Penta. からかくも簡単に dichlorophenol が得られる事は興味ある事でありその反応機構に關する研究を続行中である。上記の各反応は次の如き簡単な反応式で表わす事が出来る。



之等の反応は何れも低温で、唯水さへ存在すれば極めて円滑に起るのであつてその反応機構の解明は有機化学の立場からも誠に興味ある問題と思われる。

実 験

実験に使用した BHC 各異性体並に近縁化合物は夫々十分に精製し次の如き融点を示すものを用いた。

α -BHC mp. $155 \sim 157^\circ$

β -BHC	mp. 303°
γ -BHC	mp. 112-113°
δ -BHC	mp. 135-137°
α -Hepta.	mp. 153-154°
α -Octa.	mp. 148-149°
β -p-Octa.	mp. 259-260°
α -Hexa.	mp. 148-149°
γ -Penta.	bp. 123-124°/11mm.

 γ -BHC と各種金属粉との反応

試験液

γ -BHC dioxane 液(10^{-2} mol.)	1cc
n/100 HCl	1cc
dioxane	2cc
蒸溜水	1cc

上記の組成の試験液を乾附試験管に入れ之に各種金属粉(Zn, Fe, Sn, Cu)約0.1gを加え30°の恒温器中に密栓して放置し一定時間毎にこの試験液1ccづゝ取出しポーログラフ法により γ -BHCの波高を測定し、その波高の減少より反応速度を求めた。

Table 1. Reaction velocity of γ -BHC with metal powder.

Electrolyte solution: $\frac{n}{50}(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$
in Kolthoff buffer solution (pH=7) + 40% dioxane
Temperature : 25° \pm 1°
1 mm Wave height : $4.6 \times 10^{-8}\text{A}$

Zn			Fe			Sn			Cu		
Time	Wave height	Velocity	Time	Wave height	Velocity	Time	Wave height	Velocity	Time	Wave height	Velocity
hrs	mm	%	hrs	mm	%	hrs	mm	%	hrs	mm	%
1	30	27	19	39	5	19	40	2	19	41	0
3	13	68	42	36	12	42	39	5	42	41	0
4	10	76	90	30	27	90	37	10	90	41	0

Control: wave height (2×10^{-4} mol) of γ -BHC=41mm.

BHC 各異性体と亜鉛末との反応

試験液

BHC アルコール液 (10^{-2} mol)	2cc
n/100 HCl	1cc
アルコール(90%)	5cc
蒸溜水	2cc
亜鉛末	0.1g

上記の組成のBHC各異性体の試験液を試験管に入れ密栓し30°の恒温器中に放置し1時間毎に亜鉛をM. Sahyun氏等の定量法を修正して定量した、即ち試験液の亜鉛末を濾別し、濾液を2ccとり水5cc、0.5%澱粉溶液1cc、10%沃度加里1cc及び1%赤血塩溶液1ccを加えて約3分間放置する。この間溶液の色は暗紫褐色になる。之をn/1000 チオ硫酸ソーダ液で滴定し液が青緑色を経て、黄色がかつた色が全然変化しな

くなつた時を終点とする。n/1000 チオ硫酸ソーダ液1ccは亜鉛0.1mgに相当する。

Table 2. Reaction velocity of BHC isomers with zinc powder.

Concentration of BHC isomers: 2×10^{-3} mol in 63% ethanol
Temperature: 30° \pm 1°

Time (hrs)	Zinc (mg)			
	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC
1	0.27	0	0.37	0.17
2	0.45	0	0.67	0.22
3	0.52	0	0.77	0.27
4	—	0	1.02	0.32
5	0.62	0	1.17	0.37

Control: n/100 HCl 1cc=Zn 0.33mg

BHC と亜鉛末との反応 (I)

BHC (主として α -BHC) 100gと市販亜鉛末80gを乳鉢でよく混合し、攪拌機及び冷却管を附した500cc容三口フラスコに入れ水100ccを加え、よく攪拌混合し乍ら徐々に加温する。反応し初めたなれば直ちに加熱を止める。反応は約30分間相当弱く続くが弱くなれば再び加熱し約1時間反応させる。反応終了後そのまま蒸気蒸溜を行うと溜出液は二層に分れ上層からbenzene 24.8g (理論収量の93%)を得た。殘留液に

は未反応BHC及びZnがあるので之を濾別し濾液を濃縮乾涸すると塩化亜鉛132.5gを得た。不溶物はエーテル及びアセトンで抽出し未反応BHC (主として β -BHC) 2.6g及びZnと少量のZnOの混合物16.7gを得た。

BHC 近縁化合物と亜鉛末との反応

(I) α -Hepta. と Zn. との反応 (II)

α -Hepta. 1gと亜鉛末0.8gを乳鉢でよく混合して丸底フラスコに入れ之に水2ccを少しづつ加えてよく攪拌混合した後逆流冷却管を附し徐々に加熱し反応し初めたなれば良く攪拌し乍ら反応が激し過ぎない様に時々加熱を止める。反応が弱くなれば更に加熱を続け約1時間半反応させる。反応終了後、反応物をエーテル抽出し抽出物を蒸溜する。monochlorobenzene (bp 125-130°) 0.2gを得た。(理論収量の58%) mono-

chlorobenzeneは混酸によりニトロ化し p-chloronitrobenzene (mp. 82-83°) として確認した。

(2) o-Octa と Zn との反応 (III)

o-Octa. 1g と Zn 0.8g, 水 2cc とを前と全く同様に反応させて o-dichlorobenzene (bp. 166-172°) 0.2g を得た。(理論収量の48%) o-dichlorobenzene は同様にニトロ化し o-dichloronitrobenzene (mp. 40-42°) として確認した。

(3) β -p-Octa. と Zn との反応 (III)

β -p-Octa. 1g と Zn 0.8g, 水 2cc を前と同様に反応させて p-dichlorobenzene (mp. 52-53°) 0.3g を得た。(理論収量の71%)

(4) α -Hexa. と Zn との反応 (IV)

α -Hexa. 1g と Zn 0.8g, 水 2cc を前と同様に反応させて o-dichlorobenzene (bp. 165-175°) 0.45g を得た。(理論収量の88%) o-dichlorobenzene は同様にニトロ化し o-dichloronitrobenzene (mp. 40-42°) として確認した。

(5) γ -Penta. と Zn との反応 (V)

γ -Penta. 1g と Zn 0.8g, 水 2cc を前と同様にして反応させた所 monochlorobenzene (bp. 120-140°) 0.2g と mp. 62-63° の結晶 0.1g を得た。monochlorobenzene は同様にニトロ化し p-chloronitrobenzene (mp. 82-83°) として確認した。上記の結晶は bp 200-220° で容易にアルカリに溶け又 1% KMnO₄ 液に容易に酸化されるので dichlorophenol と思はれる。

総 括

(1) ポーログラフ法により γ -BHC と各種金属粉との反応速度を調べた結果その反応速度の順は $Zn \gg Fe > Sn$ で Cu は全く反応しなかつた。而してこの順は金属のイオン化傾向の順と同一である。

(2) BHC 各異性体と亜鉛末との反応を反応生成物である $ZnCl_2$ の Zn を定量する事により調べた結果、その反応速度の順は $\gamma > \alpha > \beta$ でアルカリとの反応速度の順とは反対であつた。猶 β -BHC はこの条件では反応しなかつた。

(3) BHC を亜鉛末と反応させると、極めて容易に H₂ 定量的に benzene が得られた。此の際水が存在せぬと全然反応せず又亜鉛末以外の粟状又は粒状亜鉛では殆んど反応しなかつた。

(4) BHC 無効成分を benzene に分解して再び BHC を合成する事はその利用法として重要である。

(5) BHC 近縁化合物と亜鉛末とを反応さしその生成物を検索した。

本研究は武居教授の御指導の下に行つたものであり又研究費の一部は文部省科学研究費に依つたものである。併せて深甚の謝意を表する。

文 献

- (1) Gunther, F. A.: J. Econ. Ent., **40**, 874 (1947); C. A. **42**, 3367
- (2) Riemschneider, R.: "Zur Kenntnis der Kontakt-Insektizide" S733
- (3) Sahyun, M., & Feldkamp, R. F.: J. Biol. Chem., **116**, 55 (1936)
- (4) Cristol, S. J.: J. Am. Chem. Soc., **69**, 338 (1947)
- Cristol, S. J. et al: J. Am. Chem. Soc., **73**, 674 (1951)
- (5) 中島, 大久保, 勝村: 防虫科学, **14**, 11 (1949)
- (6) 中島, 大久保, 勝村: 同誌, **15**, 97 (1950)
- (7) Zinin: Z. **248** (1871)
- (8) Matthews, F. S.: J. chem. Soc., **59**, 165 (1891)

Résumé.

It was reported^{(1),(2)} that DDT was decomposed at 120° and its decomposition velocity was very accelerated by iron, but BHC did not be decomposed in this condition, even if in the presence of iron. We found that when BHC dust was stored for a long time in the small iron vessel, the inside wall was eroded severely and γ -BHC in the dust was decomposed. We believed that this was due to the reaction of γ -BHC with iron, and studied on the reaction velocity of γ -BHC with various metal powder (Zn, Fe, Sn, and Cu) at 30° by the polarographic method. (Fig. 1)

As we expected, γ -BHC reacted with metals and the order of this reaction velocity was $Zn \gg Fe > Sn$. Zinc reacts the most severely. This order is identical with that of ionization tendency and Cu, of which ionization tendency is smaller than H, does not react entirely. As later mentioned, the presence of water is the necessary condition of this reaction and the size of zinc powder gives great influence to the reaction velocity. These facts give us an suggestion to this reaction mechanism.

Next, we studied on the reaction velocity of BHC isomers with zinc powder. For this purpose, we determined zinc of $ZnCl_2$ produced by the reaction of BHC with zinc powder, by the modified M. Sahyun method,⁽³⁾ because the other isomers of BHC than γ -isomer did not be reduced at the dropping mercury cathod,

(Fig.2)

The order of reaction velocity of BHC isomer is $\gamma > \alpha > \delta$ and β -isomer does not react in this condition. This order is entirely different from that of alkaline dehydrochlorination ($\delta > \alpha > \gamma$).^{(4), (5)} This means that the mechanism of both reaction is quite different.

We could isolate benzene quantitatively as the reaction product of BHC with zinc powder, but this reaction did not occur in the absence of water, and trichlorobenzene and hydrogen chloride gas were produced at high temperature. The size of zinc powder used in this reaction is 100-250 mesh and zinc granule does not react with BHC in this condition.

It is very important to the utilization of the

inactive isomers of BHC that BHC is decomposed easily and quantitatively to the starting material benzene at low temperature, because the repeating synthesis of BHC is possible.

We applied this reaction to the BHC related compounds and isolated monochlorobenzene from heptachlorocyclohexane, dichlorobenzene from octachlorocyclohexane, dichlorobenzene from hexachlorocyclohexane, and monochlorobenzene and dichlorophenol from pentachlorocyclohexene respectively, and these reaction products, except phenol, were identified as the nitro compounds. The study on the mechanism of this reaction is the interesting problem of organic chemistry.

Studies on the Synthetic Pyrethrins. I. Synthesis of Chrysanthemum-monocarboxylic acid. Yuzo INOUE, Yoshio KATSUDA, Akira NISHIMURA, Kōtarō KITAGAWA, Minoru OINO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University).

Received May 29, 1951. *Botyu Kagaku*, 16, 111. (with English résumé p.114)

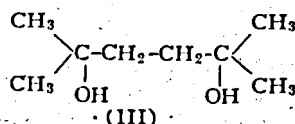
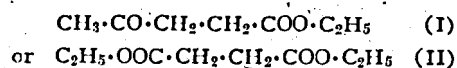
19. 合成ピレトリンに関する研究* 第1報 第一菊酸の合成 井上雄三, 勝田純郎, 西村昭, 北川洗太郎, 大野稔 (京都大学化学研究所武居研究室) 26.5.29 受理

除虫菊(*Chrysanthemum cinerariifolium*)の殺虫成分である pyrethrins 及び cinerins の化学構造に就ては1910年以來最近に至る迄多くの研究が行はれ、その中のあるものは合成され、更に天然には存在しない同族体も多数合成されるに至り、殺虫効果に就ては天然物以上であるものも見出されるに至つた。斯くして pyrethrins の生産は最早天然物に頼らずして全く化学合成に依つて行ふことが可能に成つたのである。吾々も所謂 "Synthetic pyrethrins" の合成に関する研究を行つて來たが大体実用化し得る程度の実験数字を得たので茲に一応發表して識者の批判を俟つ次第である。

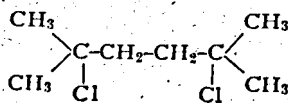
"Pyrethrins" はその酸成分である第一菊酸と、アルコール成分である cyclopentenolones を別々に合成し、両者をエステル化して始めて得られるが、吾々はこの三段階を三つの報文に分けて報告する。先づ本第一報では第一菊酸の合成に就て述べる。

第一菊酸の合成法に關しては次の圖に示す様な二、三の方法が知られてゐる。(1)(2)

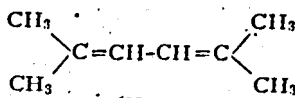
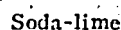
* 昭和26年5月4日、日本農藝化学会大会で報告した。



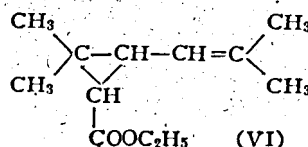
(III)



(IV)



(V)



(VI)